



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **329448**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) Int Cl.

*C02F 1/68 (2006.01)*

*C02F 1/00 (2006.01)*

*C01B 33/22 (2006.01)*

*B01D 39/06 (2006.01)*

### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	20081348	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2008.03.14	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2008.03.14	(30)	Prioritet
(41)	Alm.følgj	2009.09.15		
(45)	Meddelt	2010.10.25		
(73)	Innehaver	North Cape Minerals AS, 6146 ÅHEIM, Norge		
(72)	Oppfinner	Steinar Slagnes, 6146 ÅHEIM, Norge Odd Westerås, 6146 ÅHEIM, Norge Øystein Wæmes, Nordvika, 6140 SYVDE, Norge Tore Østeraas, Grenseveien 88, 0663 OSLO, Norge		
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge		

---

(54)	Benevnelse	<b>Granulat for binding av miljøgifter ved filtrering og anvendelse av granulatet</b>
(56)	Anførte publikasjoner	Artikkel i avisen Østlendingen, Rapport nr UTB 2007/2 fra statens vegvesen , SE 401 101 B, JP 59173193 A
(57)	Sammendrag	

Oppfinnelsen vedrører et granulat for binding av miljøgifter. Granulatet omfatter blanding av olivinmateriale og bindemiddel i et blandingsforhold på 70 til 99 vekt% olivinmateriale og fra 1 til 30 vekt% bindemiddel. Granulatet kan anvendes som filtermateriale for forurenset vann.

Oppfinnelsen vedrører et granulat for binding/adsorpsjon av tungmetaller og organiske miljøgifter. Granulatet er basert på en blanding av olivin, bindemiddel og vann.

- 5 Adsorpsjonsfiltre som benyttes som permanente tungmetallsperrer må oppvise stabilitet og god levetid. Dette utelukker naturlige organiske filtre og syntetisk framstilte organiske filtre, som i praksis vil brytes ned og lekke tungmetaller.

10 Adsorpsjonsfiltre for organiske miljøgifter som polyklorete bifenyler, PCB, polysykliske aromatiske hydrokarboner, PAH, og organiske tinnforbindelser er vanskelig å oppdrive i industriell skala. Det er imidlertid kjent at aktivt kull har en adsorberende effekt grunnet stort enhetsareal. Aktivt kull involverer imidlertid alltid, i likhet med syntetiske organiske filtre, store innkjøpskostnader. Grunnen til dette finnes i en kostnadskreven framstillingsprosess for materialene. I henhold til en  
15 artikkel på nettsiden Forskning.no "Kull mot forurensning" involverer den vanligste framstillingsprosessen for aktivt kull finmaling av bitumen – kull eller skall fra kokosnøtter. Det finmalte pulveret oppvarmes til ca. 540 °C i inert atmosfære og aktiviseres ved gjennomblåsing av superhet damp med en temperatur på min. 870 °C.

20

Det er tidligere kjent at finpartikulær olivin oppviser sterk binding/adsorpsjon av tungmetaller så som arsen, bly, kadmium, krom, kobber, nikkel, sink og kvikksølv, og at mineralet innehar en svært god nøytralisasjonskapasitet. For finpartikulært olivinstøv er det i tillegg dokumentert en god evne til å fjerne organiske miljøgifter  
25 så som PCB, PAH og organiske tinnforbindelser fra vannløsninger gjennom binding /adsorpsjon. Imidlertid er dette finpartikulære olivinstøvet ikke egnet til bruk i filtre, da gjennomstrømningshastigheten i filteret blir for lav eller uteblir fullstendig.

30

Rapport nr. UTB 2007/2 fra Statens vegvesen beskriver belagte filterprodukter egnet for tungmetaller. Disse består av et permeabelt basismateriale hvor hvert enkelt korn er dekket med et belegg som inneholder et aktivt bindingsmedium. Belegget kan således skreddersys for ulike formål ved å variere selve dekklaget

gjennom bruk av ulike mineraler som belegg. Imidlertid blir den aktive overflaten og dermed den aktivt fungerende substansen relativt liten for filterproduktet.

JP 59173193 viser til et filtermateriale for behandling av vann. Det er her snakk om et materiale for fjerning av humus fra vann. Filtermaterialet omfatter manganoksid og magnesiumsilikat, samt et uorganisk bindemiddel i form av sement. Hensikten med magnesiumsilikatet er å skape et porøst materiale slik at manganoksidet oppnår en stor aktiv overflate. Det omtales et magnesiumsilikat med mikroporøsitet, men det er manganoksidet og ikke magnesiumsilikatet som fjerner humusen.

Den foreliggende oppfinnelse løser de ovennevnte utilstrekkeligheter ved å benytte selve mineralet olivin (magnesium-, jern- silikat) som den aktive substans ved adsorpsjon/binding av tungmetaller og organiske miljøgifter. Gjennom å granulere finpartikulær olivin oppnås et filterprodukt med god porøsitet og god permeabilitet. Samtidig har filterproduktet en kjerne og en overflate bestående av aktivt finpartikulært olivin som evner å binde både tungmetaller og organiske miljøgifter. Dette gjør det nye filterproduktet unikt både hva gjelder oppbygning og effektivitet ved bruk i filtre for adsorpsjon/binding av tungmetaller og organiske miljøgifter.

#### Beskrivelse av oppfinnelsen

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer et granulater for binding av miljøgifter ved filtrering, som omfatter en blanding av olivinmateriale og bindemiddel i et blandingsforhold på 70 til 99 vekt% olivinmateriale og fra 1 til 30 vekt% bindemiddel, hvor olivinmaterialet har en partikkelstørrelse fra 0,001 - 5,0 millimeter og granulater har en partikkelstørrelse fra 0,001 – 20 millimeter.

Blandingsforholdet er fortrinnsvis 80 til 99 vekt% olivinmateriale og 1 til 20 vekt% bindemiddel, særlig foretrukket er forholdet 90 til 98 vekt% olivinmateriale og 2 til 10 vekt% bindemiddel

Olivinmaterialet kan bestå av en blanding av olivinmel og olivingradering. Med olivinmel menes at min. 75 vekt % av materialet har partikkelstørrelse < 0,063 millimeter. Olivingradering er olivinmateriale hvor min. 90 vekt% av materialet har

partikkelstørrelse < 2,000 millimeter. Olivinmaterialet kan være sammensatt med fra 0 til 100% olivinmel og fra 0 til 100% olivingradering. Blandingsforholdet mellom olivinmel og olivingradering kan for eksempel være 20 – 50 % olivinmel og 50 – 80% olivingradering.

5

Bindemiddelet kan være sement. I utgangspunktet kan det være alle typer sementer, foretrukket er Portlandsement og aluminatsement. En blanding av disse to sementtyper kan være foretrukket, og da i ethvert blandingsforhold.

10

Alternative bindemidler til sement er vannuløselige bindemidler, foretrukket er vannglass kombinert med aktive fyllstoff som aktivert kaolin og flygeaske (geopolymerer), gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ) og polymerer som kan være valgt fra gruppen som omfatter polyvinylklorid, polyetylen, polypropylen, polyuretan, polyakrylat, polyvinylakrylat, polyester, polyeter, polyacetat, polyvinylacetat, polystyren, polykarbonat, epoxy harpiks, phenol-formaldehyd harpiks, polyamid og polyakrylamid.

15

Partikkelstørrelsen for granulatet er fra 0,001 – 20 millimeter, foretrukket 0,1 til 10 millimeter, særlig foretrukket 0,1 til 5 millimeter. Granulatet oppviser et overflateareal i området 1 - 200 m<sup>2</sup> per gram, foretrukket 5 – 30 m<sup>2</sup> per gram. Granulatet skal være tilnærmet vannuløselig slik at det kan brukes som filtermateriale for forurenset vann. Ved å granulere finmalt olivin sammen med sement eller andre typer bindemidler som gir vannuløselig granulat, kan en også skreddersy sammensetningen av granulatet slik at en kan tilpasse egenskapen til forurensingen en skal fjerne. En kan f. eks tilsette substanser som evner å binde eksempelvis fosfor for anvendelse innenfor kloakkrensing.

20

25

Granulatet oppviser en tilsvarende sterk evne til adsorpsjon/binding av tungmetaller og organiske miljøgifter som finpartikulær olivin. I tillegg oppviser granulatet samme gode nøytralisasjonsevne som finpartikulært olivin. Granulatet overgår imidlertid finpartikulær olivin suverent som filterprodukt da det oppnås en betydelig bedret permeabilitet for vann, noe som er av avgjørende betydning ved

30

bruk i adsorpsjonsfilter / nøytralisasjonsfilter. Denne egenskapen skiller således granulatet signifikant fra rent finpartikulært olivinmel.

Den granulerte olivinen vil kunne brukes til filtre for fjerning av tungmetaller fra forurenset vann (f. eks sigevann fra skytebaner etc.) Men granulatet vil også kunne brukes til industrielle filtre for fjerning av forurensinger fra eksempelvis prosessvann etc. Som tabell 2 illustrerer evner granulatet i betydelig utstrekning å adsorbere organiske miljøgifter som organiske tinnforbindelser, polyklorete bifenyler, PCB, og polysykliske aromatiske hydrokarboner, PAH. Granulatet vil således også kunne benyttes ved filtrering av industrielt prosessvann som inneholder organiske miljøgifter, eksempelvis returvann fra mudring av havnebassenger etc.

Granulatet er også aktuelt brukt i avfallsdeponier, der en ønsker å ha en randsone rundt deponiet med et adsorpsjonsmateriale for tungmetaller og organiske miljøgifter, som kan slippe gjennom vann (permeabelt filter).

Granulatet har også syrenøytraliserende egenskaper, og kan dermed også brukes som nøytralisasjonsfilter for surt gruvevann og surt prosessvann.

Fremstilling av granulat vil være avhengig av bindemidlet. Ved valg av sement, eller gips som bindemiddel, vil det være nødvendig å bruke 2 - 15 vekt % vann av blandingens tørrstoff ved tillaging av granulatet.

Dersom bindemidlet er vannglass kombinert med aktive fillere som aktivert kaolin og flygeaske (geopolymerer) eller polymer er det mer aktuelt å bruke varme ved tillaging av granulatet.

Granulat med en lang rekke ulike egenskaper kan fremstilles gjennom tilsats av andre mineraler, aktivt kull, spesialkjemikalier etc., og således frembringe en serie av granulatprodukter.

## Forsøk

Det er utført undersøkelser i form av ristetester i henhold til NS-EN 12457, med granulater som omfatter 20 – 50 % olivinmel, 40 – 75 % olivingrading, 3 – 12 % sement og innblanding av 4 - 9 % vann beregnet av blandingens tørrstoff.

5

Tabell 1. Adsorpsjonseffekt for beskrevet sammensetning av granulater i forhold til ulike tungmetaller ved angitte konsentrasjoner.

FORURENSNINGS KOMPONENT	FORURENSET VANN	ETTER FILTER, GRANULAT	ADSORPSJON DOKUMENTERT
<b>Arsen</b>	10,0 µ gram/liter	1,0 µ gram/liter	<b>90 %</b>
<b>Bly</b>	9,0 µ gram/liter	0,8 µ gram/liter	<b>91 %</b>
<b>Kadmium</b>	10,0 µ gram/liter	0,9 µ gram/liter	<b>91 %</b>
<b>Krom</b>	11,0 µ gram/liter	5,0 µ gram/liter	<b>55 %</b>
<b>Kobber</b>	12,0 µ gram/liter	2,0 µ gram/liter	<b>83 %</b>
<b>Nikkel</b>	12,0 µ gram/liter	1,0 µ gram/liter	<b>92 %</b>
<b>Antimon</b>	11,0 µ gram/liter	3,0 µ gram/liter	<b>73 %</b>

10

Tabell 2. Adsorpsjonseffekt for beskrevet sammensetning av granulater i forhold til ulike organiske miljøgifter, organiske tinnforbindelser, PAH og PCB ved angitte konsentrasjoner.

FORURENSNINGS KOMPONENT	FORURENSET VANN	ETTER FILTER, GRANULAT	ADSORPSJON DOKUMENTERT
<b>Tri-butyl Tinn</b>	1,1 µ gram/liter	0,05 µ gram/liter	<b>96 %</b>
<b>Tri-fenyl Tinn</b>	0,35 µ gram/liter	0,03 µ gram/liter	<b>91 %</b>
<b>PCB # 28</b>	9,4 µ gram/liter	0,82 µ gram/liter	<b>91 %</b>
<b>PCB # 52</b>	11,1 µ gram/liter	0,86 µ gram/liter	<b>92 %</b>
<b>PCB # 101</b>	10,0 µ gram/liter	0,92 µ gram/liter	<b>91 %</b>
<b>PCB # 118</b>	7,6 µ gram/liter	1,0 µ gram/liter	<b>87 %</b>
<b>PCB # 138</b>	7,7 µ gram/liter	1,1 µ gram/liter	<b>86 %</b>
<b>PCB # 153</b>	7,6 µ gram/liter	1,0 µ gram/liter	<b>87 %</b>

<b>PCB # 180</b>	5,6 $\mu$ gram/liter	1,1 $\mu$ gram/liter	<b>80 %</b>
<b>Naftalen</b>	11,2 $\mu$ gram/liter	6,9 $\mu$ gram/liter	<b>38 %</b>
<b>Acenaftylen</b>	11,2 $\mu$ gram/liter	2,2 $\mu$ gram/liter	<b>80 %</b>
<b>Acenaften</b>	11,2 $\mu$ gram/liter	2,4 $\mu$ gram/liter	<b>79 %</b>
<b>Fluoren</b>	11,4 $\mu$ gram/liter	0,75 $\mu$ gram/liter	<b>93 %</b>
<b>Fenantren</b>	10,9 $\mu$ gram/liter	0,48 $\mu$ gram/liter	<b>96 %</b>
<b>Antracen</b>	6,8 $\mu$ gram/liter	0,37 $\mu$ gram/liter	<b>95 %</b>
<b>Fluoranten</b>	11,5 $\mu$ gram/liter	0,35 $\mu$ gram/liter	<b>97 %</b>
<b>Pyren</b>	11,2 $\mu$ gram/liter	0,37 $\mu$ gram/liter	<b>97 %</b>
<b>Benzo(a)antracen</b>	11,5 $\mu$ gram/liter	0,86 $\mu$ gram/liter	<b>93 %</b>
<b>Crysen</b>	16,4 $\mu$ gram/liter	1,5 $\mu$ gram/liter	<b>91 %</b>
<b>Benzo(b)fluoranten</b>	12,0 $\mu$ gram/liter	1,7 $\mu$ gram/liter	<b>86 %</b>
<b>Benzo(k)fluoranten</b>	11,9 $\mu$ gram/liter	1,6 $\mu$ gram/liter	<b>87 %</b>
<b>Benzo(a)pyren</b>	10,2 $\mu$ gram/liter	2,1 $\mu$ gram/liter	<b>79 %</b>
<b>Indeno(1,2,3,cd)pyren</b>	11,1 $\mu$ gram/liter	1,1 $\mu$ gram/liter	<b>90 %</b>
<b>Dibenzo(a,h)antracen</b>	10,8 $\mu$ gram/liter	0,59 $\mu$ gram/liter	<b>95 %</b>
<b>Benzo(g,h,i)perylene</b>	10,9 $\mu$ gram/liter	0,78 $\mu$ gram/liter	<b>93 %</b>

## PATENTKRAV

1. Granulat for binding av miljøgifter ved filtrering, k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter blanding av olivinmateriale og bindemiddel i et blandingsforhold på  
5 70 til 99 vekt% olivinmateriale og fra 1 til 30 vekt% bindemiddel, hvor olivin-  
materialet har en partikkelstørrelse fra 0,001 - 5,0 millimeter og granulatet har en  
partikkelstørrelse fra 0,001 – 20 millimeter.
2. Granulat for binding av miljøgifter, k a r a k t e r i s e r t v e d at  
10 olivinmaterialet omfatter 0-100% olivinmel og 0-100% olivingradering.
3. Granulat ifølge krav 1 til 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at bindemiddelet  
velges fra gruppen sement og vannuløselige bindemidler.
- 15 4. Granulat ifølge krav 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at sementen er  
valgt blant Portlandsement og aluminatsement.
5. Granulat ifølge krav 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at  
det vannuløselige bindemiddel velges fra gruppen vannglass kombinert med aktive  
20 fillere som aktivert kaolin og flygeaske (geopolymerer), gips (  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  ) og  
polymerer som kan være valgt fra gruppen som omfatter polyvinylklorid,  
polyetylen, polypropylen, polyuretan, polyakrylat, polyvinylakrylat, polyester,  
polyeter, polyacetat, polyvinylacetat, polystyren, polykarbonat,  
epoxy harpiks, phenol-formaldehyd harpiks, polyamid og polyakrylamid.
- 25 6. Granulat ifølge krav 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at overflatearealet  
er 1 - 200 m<sup>2</sup> per gram.
7. Anvendelse av granulat ifølge krav 1-6, som filtermateriale for forurenset  
vann.
- 30 8. Anvendelse ifølge krav 7 som nøytralisasjonsfilter for surt gruvevann og surt  
prosessvann.